



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Off nl gungsschrift  
10 DE 43 35 287 A 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 08 G 65/32  
C 08 G 65/30  
// C 08 G 18/48,63/68

21 Aktenzeichen: P 43 35 287.1  
22 Anmeldetag: 15. 10. 93  
43 Offenlegungstag: 21. 4. 94

DE 43 35 287 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
16.10.92 US 962272

71 Anmelder:  
E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., US

74 Vertreter:  
Abitz, W., Dipl.-Ing.Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.;  
Gritschneider, M., Dipl.-Phys.; Frhr. von  
Wittgenstein, A., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat.,  
Pat.-Anwälte, 81679 München

72 Erfinder:  
Pruckmayr, Gerfried, Media, Penn., US

64 Block-Copolyether über Oxonium-Kupplung von Poly(tetramethylenether)glycolen

57 Die Behandlung von Poly(tetramethylenether)glycolen mit stark sauren Ionenaustauschharzen oder stark sauren festen Katalysatoren in Gegenwart von Diolen, Triolen und Polyolen führt über eine Kettenkupplung zu neuen Block-Copolyethern.

DE 43 35 287 A 1

## Beschreibung

## Hintergrund der Erfindung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Modifizierung von Poly(tetramethylenether)glycolen (PTMEG), um die Biegsamkeit bei niedriger Temperatur zu verbessern, den hydrophilen/ hydrophoben Charakter zu verändern und um die Wasserdampfdurchlässigkeit der End-Polymeren, einschließlich von Polyurethanen, Polyurethanharnstoffen und Polyetherestern, die durch Einarbeiten von modifiziertem PTMEG hergestellt worden sind, zu beeinflussen. Außerdem weisen die modifizierten Poly(tetramethylenether)glycole niedrigere Schmelzpunkte auf und können geringere Viskositäten besitzen als PTMEG mit einem entsprechenden Molekulargewicht, wodurch die Handhabung dieser Materialien bei ihrer Herstellung und bei weiteren Umsetzungen erleichtert wird.

## Stand der Technik

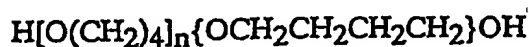
U.S.-Patentschrift Nr. 4 120 903, Pruckmayr und Weir. PTMEG wird durch Polymerisation von THF unter Verwendung eines "NAFION" PFIEP-SO<sub>3</sub>H-Polymerkatalysators und Wasser oder von 1,4-Butandiol als Kettenterminator hergestellt.

U.S.-Patentschrift Nr. 4 163 115, Heinsohn, Robinson, Pruckmayr und Gilbert. Ester von PTMEG werden hergestellt durch Polymerisieren von THF in einem Reaktionsgemisch, das auch eine Acyliumion-Vorstufe, wie Essigsäureanhydrid, einen "NAFION" PFIEP-SO<sub>3</sub>H-Polymerkatalysator und gegebenenfalls eine Carbonsäure, wie Essigsäure, enthält.

U.S.-Patentschrift Nr. 4 202 964, Pruckmayr und Robinson. Der Gehalt an oligomerem cyclischem Ether eines THF/ Alkylenoxid-Polymers wird deutlich verringert, indem das Polymer bei erhöhten Temperaturen mit einem Ionenaustauschharz, das -SO<sub>3</sub>H-Gruppen trägt, in Kontakt gebracht wird. Die Ionenaustauschharze sind "Amberlyst" 15 oder "NAFION" PFIEP-SO<sub>3</sub>H.

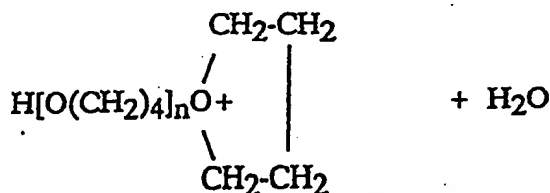
## Ausführliche Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Block-Copolyethern aus PTMEG durch Behandeln von PTMEG mit festen stark sauren Katalysatoren in Gegenwart von Diolen, Triolen etc., wie beschrieben in der anhängigen U.S. Patentanmeldung 965 599 vom 26. Oktober 1992 (Anwalt Docket CH-1287). Gemäß dieser Anmeldung umfassen Reinigung und Aufarbeitung des resultierenden Blockpolymeren eine Esterhydrolysestufe und eine Extraktion des löslichen Katalysatorrückstandes, sofern notwendig, und erforderten ein Aufbereitungsstufen. Im Gegensatz dazu stellt die Erfindung eine Verbesserung gegenüber dieser Technologie dar, indem der lösliche saure Katalysator durch einen unlöslichen Matrix-Katalysator ersetzt wird. Solche Matrix-Katalysatoren beschleunigen bekanntlich die Depolymerisation von PTMEG, wie beschrieben z. B. in der U.S.-Patentschrift 3 925 484 (M.C. Baker von Du Pont). Die Anfangsstufe bei einer solchen Depolymerisation ist eine Dehydrierung unter Bildung eines tertiären Oxoniumions:

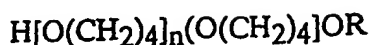
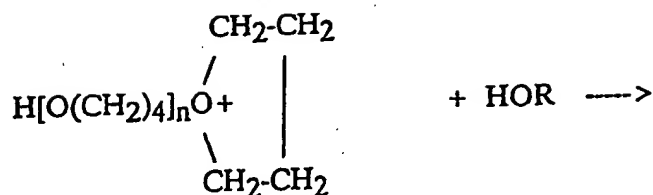


KATALYSATOR

→



Das tertiäre Oxoniumion reagiert schnell mit der Hydroxygruppe von Alkoholen, Diolen, Triolen etc., wodurch ein substituiertes PTMEG entsteht:



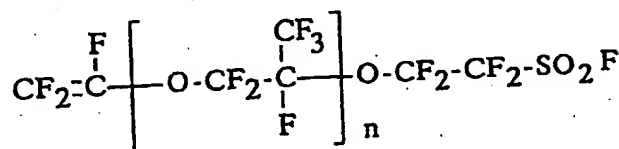
worin R = Alkyl, Aryl, Hydroxyalkyl, Hydroxyaryl, Hydroxypolyether, Dihydroxyalkyl, cyclisches Polyhydroxy etc.

Durch eine Wiederholung dieses Verfahrens können PTMEG-Ketten entstehen, die über Diole, Triole etc. gekuppelt sind.

Die Oxoniumionen können an einem oder beiden Enden der PTMEG-Moleküle erzeugt werden und können entweder Tetrahydrofuran (THF) abspalten, um die Polyetherkette zu verkürzen, was zu einem weiteren tertiären Oxoniumion führt, oder sie können eine Termination mit reaktiven Wasserstoffen durchlaufen, wie sie in Diolen, Triolen etc. vorhanden sind, um modifizierte Kupplungsprodukte mit Di-, Tri- etc. Hydroxyfunktionalität zu ergeben, die als weiche Segmente für Polyurethan- und Polyetherester-Elastomere gewünscht sind. Die modifizierten Kupplungsprodukte können, abgesehen von der PTMEG-Gruppierung, Segmente enthalten, die beispielsweise von Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,4-Butandiol, 1,8-Octandiol oder 1,10-n-Decandiol stammen, und zwei endständige Hydroxygruppen an der linearen Kette beibehalten. Die Substitution mit Trimethylolpropan oder Glycerin eines difunktionellen Glycols führt zu einem trifunktionellen Polyether.

Katalysatoren, die für die modifizierten Kupplungsreaktionen geeignet sind, schließen ein eine vernetzte Säureform sulfonierter Copolymeren von Styrol- und Divinylbenzol-Ionenaustauschharzen, wie "Dowex" 50 x 16 (ein Produkt von Dow Chemical Co.), "Amberlite" IR-112 und "Amberlyst" 15 (Produkte von Rohm und Haas Co.) oder irgendeinen stark sauren unlöslichen Katalysator.

Beispielhaft für ein Ionenaustauschharz mit einer anderen Hauptkette als ein vernetztes Copolymeres von Styrol und Divinylbenzol ist eines, welches von E.I. du Pont de Nemours and Company unter dem Namen Nafion®-Perfluorsulfonsäureharz verkauft wird. Dieses Harz ist ein Copolymeres aus Tetrafluorethylen und einem Monomeren, das durch die folgende Struktur dargestellt wird.



Diese Copolymere werden in der Sulfonylfluorid-Form hergestellt und dann zu der Säureform (PFIEP-SO<sub>3</sub>H) hydrolysiert, wie beschrieben in der U.S.-Patentschrift Nr. 3 692 569.

Mischungen von "Nafion" PFIEP-SO<sub>3</sub>H mit einem perfluorierten Ionenaustauschpolymeren, das angehängte Carbonsäuregruppen enthält (PFIEP-CO<sub>2</sub>H, DU PONT CO.) oder mit weiteren kompatiblen polymeren Verdünnern, wie Polytetrafluorethylen (TFE), sind ebenfalls zur Verwendung bei der Durchführung der Erfindung geeignet. Alle diese Harze weisen angehängte SO<sub>3</sub>H-Gruppen als gemeinsame Eigenschaft auf.

Weitere stark saure feste Katalysatoren, die bei den PTMEG-Kupplungsmodifizierungsreaktionen geeignet sind, schließen ein säuregelaugten Montmorillonit-Ton (z. B. "KO-Katalysator", Süd-Chemie) oder Bentonit und ähnlich behandelte Tone. Irgendein anderer Feststoff, der die Depolymerisation von PTMEG durch Verlust von THF katalysiert, während eine tertiäre Oxoniumion-Spezies entsteht, genügt.

Erfindungsgemäß kann die Kupplungsmodifizierung von PTMEG durch das folgende allgemeine Batchverfahren ausgeführt werden. PTMEG und ein Polyol mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxygruppen, wie ein Diol- (oder Triol- etc., einzuarbeitendes Kupplungsmittel), werden vorzugsweise etwa 0,5 bis 8 Stunden lang, gegebenenfalls unter reduziertem Druck von etwa 1 bis 150 mm Hg und vorzugsweise 10 bis 120 mm Hg, unter Inertgasspülung mit einem Ionenaustauschharz oder einem festen Säure-Katalysator auf etwa 90°C bis 150°C erhitzt, um eine wirksame Entfernung des während der Kupplungsreaktion gebildeten Wassers zu gewährleisten und um eine wasserfreie Reaktionsumgebung beizubehalten.

Die untere Schwelle für die Bildung von Block-Copolyethern über Oxonium-Kupplung von Poly(tetramethylenether)glycolen mit anderen Diolen, Triolen und Polyolen ist eine Reaktionstemperatur von etwa 85°C. Eine übermäßige Zersetzung findet bei Temperatur n oberhalb von 150°C statt. Der bevorzugte Temperaturbereich ist 100–150°C, während der am meisten bevorzugte Bereich 110–145°C ist.

Die Kupplungsreaktion wird fortgesetzt, bis ein vorbestimmter Kupplungsgrad erreicht wurde, wie bestimmt z. B. durch die Viskosität der Reaktionsmasse oder durch andere diagnostische Daten (GPC). Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator von dem modifizierten PTMEG durch geeignete Mittel abgetrennt, wie durch eine einfache Filtrationsstufe, und ist für eine Rückführung bereit. Das restliche nicht umgesetzte Kupplungsmit-

tel (Dirole, Triole etc.) kann durch Destillation oder Extraktion abgetrennt werden.

Das Verfahren der Kupplungsmodifizierung kann auch in einem oder mehreren kontinuierlichen Reaktoren durchgeführt werden, die angeordnet sind, um den festen Katalysator mittels geeigneter Gitter in Form eines Bettes einzuschließen, während PTMEG und Polyol bei der gewählten Reaktionstemperatur und Retentionszeit in dem Reaktor durch das Katalysatorbett zirkuliert werden, um die gewünschte Umwandlung zu erzielen.

Das bei der Erfindung verwendete Ausgangs-PTMEG besitzt im allgemeinen ein Zahlenmittelmolekulargewicht von 200 bis 3500. Das Produkt-Blockcopolymeres besitzt im allgemeinen ein Zahlenmittelmolekulargewicht von 110% bis 600% desjenigen des PTMEG-Ausgangsmaterials.

Das neue erfindungsgemäße Verfahren beginnt mit PTMEG bei Temperaturen gut über 82,5°C, der höchsten Temperatur, bei der keine Polymerisation von THF zu PTMEG stattfindet. Das erfindungsgemäße Verfahren läuft bei Temperaturen oberhalb dieser Höchstgrenze ab, um eine katalytische Depolymerisation zu THF und Bildung der Oxoniumionen zu starten, gefolgt von der Zugabe der Dirole oder Polyole, um mit den endständigen tertiären Oxoniumionen zu reagieren, gefolgt von der Zugabe von Diolen oder Polyolen, um mit den endständigen tertiären Oxoniumionen an den PTMEG-Ketten zu reagieren. Dies vergrößert das Gesamtmolekulargewicht und ergibt eine neue polymere Spezies aus PTMEG-Segmenten, die durch Diol- oder Polyol-Segmente als Endblöcke modifiziert wird. Es wird erwartet, daß diese neuen PTMEG-Modifikationen Anwendungen finden als elastomere weiche Segmente bei der Herstellung von Hochleistungspolyurethanen, -polyurethanharnstoffen, -polyetherestern und -polyharnstoffen.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

In einem Glasreaktionsgefäß, ausgestattet mit Drehrührer, Heizmantel, Destillationsbrücke und Stickstoff-Spülvorrichtung, wurden 100 g "TERATHANE" 650 (Du Pont Co. PTMEG von Du Pont Co. mit einem Zahlenmittelmolekulargewicht von 650), 25 g 1,8-Octandiol und 15 g körnchenförmiges "NAFION"-Perfluorsulfonsäure-Ionenaustauschpolymeres (PFIEP-SO<sub>3</sub>H) mit einem Äquivalentgewicht von 1100 in der H<sup>+</sup>-Form vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wurde unter Stickstoff unter Rühren 4 Stunden lang auf eine Innentemperatur von 120°C erhitzt, während insgesamt 47 g Destillat gesammelt wurden. Der feste Ionenaustausch-Polymerkatalysator wurde aus dem Produkt durch Filtrieren über eine grobe Glasfritte entfernt. Das Produkt wurde gaschromatographisch (GC) auf nicht umgesetztes Octandiol analysiert, das entfernt wurde, indem das Filtrat über eine wirksame Destillationssäule oder einen gereinigten Folienverdampfer (Pope-Destille) gegeben wurde. Das Endprodukt war ein Block-Copolyetherglycol mit einem Zahlenmittelmolekulargewicht von 2000, das 20 Mol-% der Oxyethylen-Gruppierung  $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-$  in der PTMEG-Kette enthielt, wie bestimmt durch kernmagnetische Resonanzspektroskopie.

##### Beispiel 2

In einem Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, Stickstoffeinlaßrohr, Destillationsbrücke und Thermometer, wurden 200 g TERATHANE® 980, 30 g Neopentylglycol (2,2-Dimethyl-1,3-propanediol) und 30 g körnchenförmiges "Nafion"-Perfluorsulfonsäure-Ionenaustauschharz mit einem Äquivalentgewicht von 1100 vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wurde auf 100 mm Hg evakuiert und unter kräftigem Rühren extern auf 125°C erhitzt. Nach 60 Minuten bei 125°C sind 72 g Destillat, bestehend aus einem Gemisch aus THF und Wasser, gesammelt worden. Das Erhitzen wurde unterbrochen, das Vakuum durch Einleiten von Stickstoff aufgehoben und der feste Katalysator durch Filtrieren über einen groben Filter entfernt. Nicht umgesetztes Neopentylglycol wurde mit 2 x 100 ml heißem Wasser (89°C) extrahiert. Die polymere Phase wurde bei 130°C unter einem Vakuum von 1 mm Hg 2 Stunden lang getrocknet. Der resultierende klare Copolyether besaß ein Molekulargewicht von 1200 und enthielt 8 Mol-% Neopentylglycol-Einheiten, wie gemessen durch NMR-Spektroskopie. Er besaß einen Schmelzbereich von 14 bis 23°C. Zum Vergleich beträgt die Schmelztemperatur eines entsprechenden PTMEG-Homopolymeren 33°C.

#### Patentansprüche

##### 1. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren, umfassend:

- Behandeln eines Poly(tetramethylenether)glycols mit einem Zahlenmittelmolekulargewicht von 200 bis 3500 bei einer Temperatur von 90 bis 150°C in Gegenwart eines stark sauren festen Matrix-Katalysators und 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Poly(tetramethylenether)glycol, eines Polyols, enthaltend 2 bis 6 Hydroxygruppen und 2 bis 40 Kohlenstoffatome, etwa 0,5 bis etwa 5 Stunden lang;
- Abtrennen des festen Matrix-Katalysators aus dem Reaktionsgemisch; und
- Gewinnen eines Blockcopolymeren mit einem Zahlenmittelmolekulargewicht, das mindestens 110% desjenigen des Ausgangs-Poly(tetramethylenether)glycols beträgt.

##### 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Temperatur 120 bis 145°C beträgt.

##### 3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem der feste Matrix-Katalysator ein Copolymeres aus Tetrafluorethylen und einem Monomeren ist, das durch die folgenden Formel dargestellt wird:

